

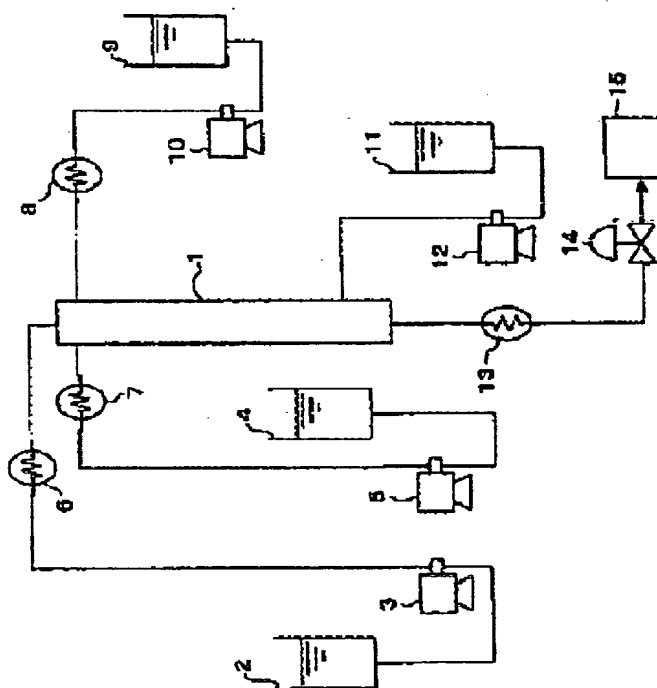
METHOD FOR MANUFACTURING FINE PARTICULATE TITANIUM OXIDE

Patent number: JP2002154824
Publication date: 2002-05-28
Inventor: FUKUSATO RYUICHI; NAKADA SEISUKE; YAMAGATA
MASAHIRO; TAKAMOTO NAOKI; SHINOZAKI
TETSUYA; HIRATA TOSHIYUKI
Applicant: KOBE STEEL LTD;; FURUKAWA CO LTD
Classification:
- international: C01G23/053
- european:
Application number: JP20000342285 20001109
Priority number(s):

Abstract of JP2002154824

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide fine particulate titanium oxide having controlled composition ratio of anatase type to rutile type and high crystallinity and used for a photocatalyst, or the like.

SOLUTION: In the method for manufacturing the fine particulate titanium oxide by hydrolyzing a titanium compound, the composition ratio of anatase type to rutile type in the titanium oxide is controlled by adjusting the concentration of the titanium compound and performing a reaction under a condition of ≥ 150 deg.C reaction temperature and a reaction pressure equal to or above the saturated vapor pressure at the temperature.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154824

(P2002-154824A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl.

C 01 G 23/053

識別記号

F I

C 01 G 23/053

テ-マコード (参考)

4 G 0 4 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-342285 (P2000-342285)

(22) 出願日 平成12年11月9日 (2000.11.9)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町二丁目10番26号

(71) 出願人 000165974

古河機械金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 福里 隆一

大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号

株式会社神戸製鋼所大阪支社内

(74) 代理人 100066980

弁理士 森 哲也 (外3名)

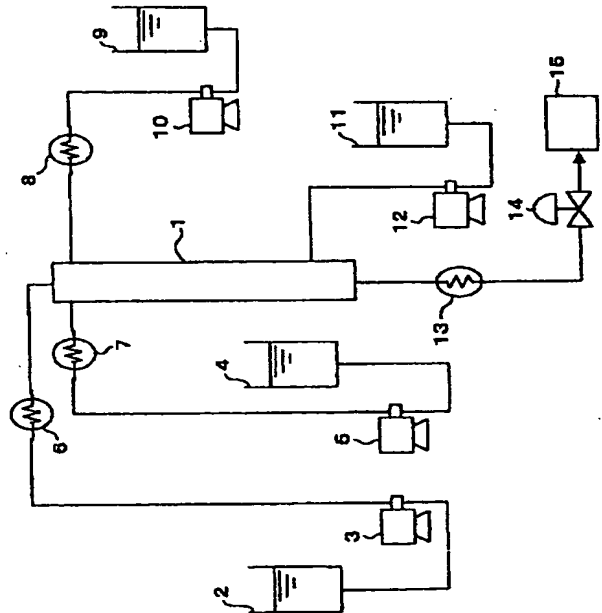
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子酸化チタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アナターゼ型とルチル型の組成比の制御された結晶化度の高い光触媒等に利用できる微粒子酸化チタンを得る。

【解決手段】 チタン化合物を加水分解することにより微粒子酸化チタンを製造する方法において、チタン化合物の濃度を調整し、反応温度を150℃以上、反応圧力をその温度における飽和蒸気圧以上の条件下において反応を行うことにより、酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 チタン化合物を加水分解することにより微粒子酸化チタンを製造する方法であって、チタン化合物の濃度を調整し、反応温度を150℃以上、反応圧力をその温度における飽和蒸気圧以上の条件下において反応を行うことにより、酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御することを特徴とする微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項2】 チタン化合物の濃度を酸化チタン換算濃度で10～120 g/lの範囲に調整することを特徴とする請求項1記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項3】 チタン化合物が硫酸チタン、硫酸チタニル及び四塩化チタンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項1または請求項2記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項4】 チタン化合物の濃度調整工程において添加剤を添加することを特徴とする請求項1、請求項2または請求項3記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項5】 添加剤をチタン化合物溶液中に0.1～1.5 mol/lの割合で添加することを特徴とする請求項4記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項6】 添加剤が酸ないし無機電解質であることを特徴とする請求項4または請求項5記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項7】 酸が塩酸ないし硝酸であり、無機電解質がナトリウムないしカリウムないしアンモニウムの水酸化物あるいは塩化物あるいは硝酸塩であることを特徴とする請求項6記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項8】 チタン化合物と水とを連続的に反応工程に供給することを特徴とする請求項1、請求項2、請求項4または請求項5記載の微粒子酸化チタンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒等に利用できる微粒子酸化チタンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタンは塗料やインクなどの白色顔料として使用され、また、光触媒や脱硝触媒の分野でも使用されている。酸化チタンの結晶形には、アナターゼ型とルチル型があるが、通常、チタン化合物である硫酸チタン、硫酸チタニルを含む溶液を加熱して加水分解させるとアナターゼ型のみが、アルカリを用いて中和すればアナターゼ型ないしルチル型が生成され、一方、四塩化チタン水溶液を加熱し加水分解させるかもしくはアルカリを用いて中和すればアナターゼ型ないしルチル型が生成される。

【0003】アナターゼ型とルチル型の混在する酸化チタンは、高い光触媒活性を持つことが知られており、そのため酸化チタンを工業的に製造する場合には、用途に

応じてアナターゼ型とルチル型の組成比を制御できる微粒子酸化チタンの製造方法が求められている。アナターゼ型とルチル型の組成比を制御できる微粒子酸化チタンの製造方法としては、例えば、特開平3-252315号公報に、四塩化チタンと酸素を気相で反応させてチタン酸化物を製造する方法において、反応系へ水素を添加し、水素の混合比率を変化させることによって酸化チタン中のアナターゼ型とルチル型の組成比を制御する方法が開示されており、添加する水素濃度を15～17 vol %の範囲に調整することで、アナターゼ型とルチル型の組成比がルチル型99%以上の酸化チタンを製造できることが示されている。

【0004】また、酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御する方法として、通常の加水分解で得られるアナターゼ型加水分解物を500℃以上で温度制御して焼成する方法が公知である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平3-252315号公報記載の酸化チタンの製造方法は、顔料用酸化チタン製造方法の一つである塩素法の応用である。すなわち、一方の予熱管に気化させた四塩化チタンと水素を導入し、他方の予熱管には酸素を導入し、両者を反応管に別々に供給して両者が拡散混合する過程で反応を進行させるため、反応管内の温度、圧力、濃度にばらつきが生じて、反応条件が一樣にならないという問題がある。

【0006】そのため、得られる酸化チタン粒子は粒子径のばらつきが大きく、粒子形状も不揃いなものとなり、粒径や形状の均一な酸化チタンの微粒子を得難く、結晶粒子径（一次粒子径）として数nm～数十nmの微粒子酸化チタンが要求される光触媒活性を利用する用途や電子材料用途等には性能が不十分である。また、通常の加水分解で得られるアナターゼ型加水分解物を500℃以上で温度制御して焼成する方法では、焼成温度が高くなるにつれて得られる酸化チタンの粒子径が大きくなるとともに、そのばらつきも大きくなる。さらには、焼成温度が高くなると、酸化チタンの粒子同士の焼結が始まり、酸化チタンの微粒子を得るためには粉碎工程が必要となり、コスト高となる。

【0007】本発明者は、微粒子酸化チタンの製造における上記問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、反応温度150℃以上、反応圧力はその反応温度における飽和蒸気圧以上の条件下でチタン化合物を反応させて酸化チタンを製造すれば、反応管内においてこの反応を構成する各分子の運動エネルギーが増大して高い分子分散が惹起されることにより、反応管内の反応条件を広い範囲で均質化できるため、温度勾配や圧力勾配、濃度のばらつきに起因する粒度分布のばらつきや、粒子形状の不揃いを可及的に抑制することができ、チタン化合物の濃度を調整することにより、あるいはチタン化合物の濃度

調整を行う際に添加剤を添加することにより、公知の反応生成物を高温焼成するという方法を探ることなく酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比率を容易に制御できることを見出した。

【0008】本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、アナターゼ型とルチル型の組成比を制御でき、かつ結晶化度が高く、粒子径の揃った微粒子酸化チタンを得ることのできる微粒子酸化チタンの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の微粒子酸化チタンの製造方法は、チタン化合物を加水分解することにより微粒子酸化チタンを製造する方法であって、チタン化合物の濃度を調整し、反応温度を150℃以上、反応圧力をその反応温度における飽和蒸気圧以上の条件下において反応を行うことにより、酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御することを特徴としており、チタン化合物の加水分解反応、結晶成長過程を経て微粒子酸化チタンが製造される。

【0010】溶液中のチタン化合物の加水分解反応は、高温・高圧の反応条件下で結晶成長過程と平行して生ずることが望ましいが、製品となる酸化チタンの結晶構造を制御する上で、予め大気圧下で加温ないし沸騰条件下で加水分解させてもよい。この微粒子酸化チタンの製造方法によれば、高温焼成工程を経ずにアナターゼ型とルチル型の組成比の制御が可能となり、さらには、反応を高温・高圧下で行うため反応を構成する各分子の運動エネルギーが増大し、高い分子分散状態を惹起することにより反応管内の反応条件が一樣に維持される可能性が高まることから、温度勾配、圧力勾配、濃度のばらつきに起因する粒子径のばらつきや粒子形状の不揃い等の問題を解決し、結晶化度が高く、粒子径の揃った微粒子酸化チタンを得ることが可能となる。

【0011】反応温度が150℃未満、反応圧力がその反応温度における飽和蒸気圧未満の条件下では、その反応場は通常の水熱反応を生じさせる場であり、生成する酸化チタンは、チタン化合物が硫酸チタンないし硫酸チタニルの場合はアナターゼ型のみ、チタン化合物が四塩化チタンの場合はルチル型のみであり、アナターゼ型とルチル型の組成比が制御された酸化チタンは得られない。

【0012】また、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法では、チタン化合物の濃度を酸化チタン換算濃度で10～120g/lの範囲に調整することがアナターゼ型とルチル型の組成比の制御を可能とし、結晶化度の高い、かつ粒子径の揃った微粒子酸化チタンを得る上で望ましい。その理由は、この濃度範囲において、反応温度を150℃以上、反応圧力をその反応温度における飽和蒸気圧以上の条件下で加水分解によって生成する酸化チタンの一部あるいは殆ど全てを、アナターゼ型からルチ

ル型に移行させることができることにより、アナターゼ型とルチル型の組成比の制御された微粒子酸化チタンが得られるからである。

【0013】なお、チタン化合物の濃度として酸化チタン換算濃度が10g/l以下の場合には、生成する酸化チタンはアナターゼ型のみ、120g/l以上の場合には、生成する酸化チタンはルチル型のみとなる。通常、酸化チタンの製造方法において、工業的に利用可能なチタン化合物としては、硫酸チタン、硫酸チタニル及び四塩化チタンの三種類があり、何れも本発明の微粒子酸化チタンの製造方法に利用できる。なお、硫酸チタン及び硫酸チタニルの場合は不純物の極めて少ない硫酸チタンの製造が困難であること、さらに安定した硫酸チタン溶液とするには多量の遊離酸が必要であること等の理由から、光触媒用あるいは電子材料用微粒子酸化チタンの製造を目的とする場合のチタン化合物としては、四塩化チタンがより好ましい。

【0014】さらに、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法では、チタン化合物の濃度調整工程において添加剤を添加することにより、アナターゼ型とルチル型の組成比を制御することが容易となる。特に、チタン化合物が硫酸チタンないし硫酸チタニルの場合は、添加剤を添加することが必須である。添加剤としては、酸ないし無機電解質をチタン化合物溶液中に0.1～1.5mol/lの割合で添加することが好ましい。

【0015】酸としては塩酸、硝酸、硫酸、磷酸等があるが、塩酸や硝酸が好適である。また、無機電解質としてはナトリウム、カリウム、アンモニウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩等が、さらに銅、銀、金、亜鉛、ストロンチウム、カドミウム、バリウム、アルミニウム、ランタン、セリウム、ジルコニウム、錫、鉛、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、白金等の水酸化物、酸素酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩等が挙げられるが、これらの中でナトリウム、カリウム、アンモニウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩が加水分解反応ならびに結晶成長過程における反応生成物の表面電荷や表面配位イオン種を制御するために特に好ましい。

【0016】また、銅、ランタン、セリウム、ジルコニウム、錫、鉛、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等の酸素酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩等は可視光励起光触媒微粒子酸化チタンを製造する際のドーピング剤としての効果も併せ持っている。

【0017】これらの添加剤を上記添加量の範囲内で添加することにより、高温・高圧反応における反応場の揺らぎ、すなわち、この反応場を構成する分子同士の反応に係る分子の電子密度状態に微妙な揺らぎを惹起し、チ

タン化合物の加水分解反応及び結晶成長過程を制御できることから、酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御することがより容易となる。

【0018】添加量が 1.5mol/l より多いときは、反応場の揺らぎは生じず、通常の反応場における反応であり、逆に、添加量が 0.1mol/l より少ないときも、反応場の揺らぎは生じない。なお、硝酸ないし硝酸塩を添加する場合には、硝酸ないし硝酸塩がインヒビターの働きをして、反応器の内面に不働体皮膜を形成して反応器内面を腐食から保護することが可能になり、添加剤の添加によりアナターゼ型とルチル型の組成比を制御するのみならず装置の耐久性も向上させる。

【0019】本発明の微粒子酸化チタンの製造方法は、バッチ式としても実施されるが、チタン化合物と水とを別々に、あるいは両者を予め混合して連続的に反応工程に供給することにより、連続的に微粒子酸化チタンを製造することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の実施の一形態を添付の図面に従って説明する。図1の製造設備は、反応器1と、酸化チタンの原料であるチタン化合物を貯蔵する原料槽2と、チタン化合物を反応器1に供給する原料送入用高圧定量ポンプ3と、添加剤を貯蔵する添加剤槽4と、添加剤を反応器1に供給する添加剤送入用高圧定量ポンプ5と、反応水を貯蔵する反応水槽9と、反応水を反応器1に供給する反応水送入用高圧定量ポンプ10と、反応停止水を貯蔵する反応停止水槽11と、反応停止水を反応器1に供給する反応停止水送入用高圧定量ポンプ12と、生成物回収装置15とを備えている。

【0021】原料送入用高圧定量ポンプ3と反応器1と間には原料加熱装置6、添加剤送入用高圧定量ポンプ5と反応器1と間には添加剤加熱装置7、反応水送入用高圧定量ポンプ10と反応器1と間には反応水加熱装置8が設けられている。また、反応器1と生成物回収装置15との間には、冷却装置13と減圧弁14とが設けられている。

【0022】反応器1には、反応水を高温・高圧状態で保持できるものが用いられる。反応器1として、加熱装置及び下部に冷却装置を併せ持ったものを用いてもよい。複数の反応器を並列させた構成とすることもできる。酸化チタン源であるチタン化合物には、硫酸チタン、硫酸チタニルないし四塩化チタンが使用される。チタン化合物は、原料槽2に貯蔵され、原料送入用高圧定量ポンプ3で高圧状態、すなわち反応温度の飽和蒸気圧以上の圧力に昇圧され、原料加熱装置6で所定の反応温度、すなわち 150°C 以上の温度に調整されて、反応器1に連続的、かつ定量的に供給される。

【0023】反応水槽9に貯蔵された反応水は、反応水送入用高圧定量ポンプ10で高圧状態、すなわち反応温度の飽和蒸気圧以上の圧力に昇圧され、反応水加熱装置

8で所定の反応温度、すなわち 150°C 以上の温度に調整されて、チタン化合物の濃度を酸化チタン換算濃度で $10\sim 120\text{g/l}$ の範囲に調整するよう、反応器1に連続的、かつ定量的に供給される。なお、濃度調整に際し、チタン化合物と反応水となる水とを別々に反応器1に供給せず、予め原料槽2内で混合するようにしてもよい。

【0024】添加剤槽4に貯蔵された添加剤は、必要に応じ、添加剤送入用高圧定量ポンプ5で高圧状態、すなわち反応温度の飽和蒸気圧以上の圧力に昇圧され、添加剤加熱装置7で所定の反応温度、すなわち 150°C 以上の温度に調整されて、チタン化合物溶液の濃度調整時に添加物の濃度が $0.1\sim 1.5\text{mol/l}$ の割合となるよう、反応器1に連続的、かつ定量的に供給される。チタン化合物が硫酸チタンないし硫酸チタニルの場合は、添加剤を添加することを必須の要件とする。

【0025】添加剤を添加することにより、アナターゼ型とルチル型の組成比が制御された微粒子酸化チタンがより容易に得られるようになる。添加剤としては、酸ないし無機電解質が使用できる。酸としては、塩酸、硝酸が適している。無機電解質としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウムの水酸化物、塩化物、硝酸塩が特に好ましい。また、銅、ランタン、セリウム、ジルコニウム、錫、鉛、バナジウム、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、タングステン、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル等の酸素酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩等の添加は可視光励起光触媒微粒子酸化チタンを製造する際のドーピング剤としての効果も併せもっている。

【0026】反応器1内では反応条件とした反応温度が 150°C 以上、反応圧力が反応温度における飽和蒸気圧以上の高温・高圧状態がもたらされ、チタン化合物と反応水、あるいはチタン化合物、添加剤及び反応水が接触することにより、チタン化合物の加水分解反応及び結晶成長過程が平行して進行し、生成した酸化チタンのアナターゼ型の一部あるいは殆ど全てをルチル型へ転移させ、粒子径の揃った結晶化度の高いアナターゼ型とルチル型の組成比が制御された微粒子酸化チタンが得られる。

【0027】反応器1の下部には反応停止水槽11から反応停止水が反応停止水送入用高圧定量ポンプ12によって供給され、冷却装置13とともに反応液の温度を低下させ、加水分解反応及び結晶成長過程の進行を停止させる。反応によって得られたアナターゼ型とルチル型の組成比が制御された微粒子酸化チタンは、減圧弁14を経て生成物回収装置15で連続的に回収される。反応器1の底部から回分的に回収することも可能である。

【0028】なお、得られたアナターゼ型とルチル型の組成比が制御された微粒子酸化チタンは、目的に応じて引き続き焼成等の処理をしても良い。回収装置15は、

脱水装置、フラッシュ分離装置、乾燥装置及びこれらの組み合わせ装置が利用できる。以上、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法の実施の一形態について説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更された装置・設備において、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法が実施できることは勿論である。

【0029】

【実施例】以下、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法の実施例について説明する。以下に示す実施例は、チタン化合物として四塩化チタンを使用し、バッチ装置及び連続装置において実施されたものであるが、これは、本発明の微粒子酸化チタンの製造方法を限定するものではない。

【0030】〔実施例1〕

- (1) 四塩化チタンを、イオン交換水を用いて酸化チタン換算濃度で120 g/lに濃度調整する。
- (2) 工程(1)で得られた水溶液約5 mlを反応管(内容積約6 ml)に入れる。
- (3) 上記反応管を200℃に予め加熱してある硝酸塩、亜硝酸塩の熔融塩浴に3分間入れ、反応管内における四塩化チタン水溶液の反応温度が200℃、反応圧力が10 MPaの条件で四塩化チタンの加水分解を行う。
- (4) 反応管より加水分解スラリー液を取り出し、ろ過後、水洗を行う。
- (5) ろ過、水洗後の酸化チタン粒子を105℃で、24時間乾燥する。
- (6) 乾燥後の酸化チタン粒子を500℃で2時間焼成し、微粒子酸化チタン(試料A)を得た。

【0031】〔実施例2〕実施例1の工程(1)において、四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で96 g/lとすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料B)を得た。

〔実施例3〕実施例1の工程(1)において、四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で91 g/lとすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料C)を得た。

【0032】〔実施例4〕実施例1の工程(1)において、四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で88 g/lとすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料D)を得た。

〔実施例5〕実施例1の工程(1)において、四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で84 g/lとすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料E)を得た。

【0033】〔実施例6〕実施例1の工程(1)において、四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で50 g/lとすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料F)を得た。

〔比較例1〕実施例1の工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処

理して得られた酸化チタンを比較試料1とした。

【0034】〔比較例2〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で96 g/lとし、工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料2とした。

〔比較例3〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で91 g/lとし、工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料3とした。

【0035】〔比較例4〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で88 g/lとし、工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料4とした。

〔比較例5〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で84 g/lとし、工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料5とした。

【0036】〔比較例6〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で50 g/lとし、工程(3)において、大気圧下にて1時間沸騰させること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料6とした。

〔比較例7〕実施例1の工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料7とした。

【0037】〔比較例8〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で96 g/lとし、工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料8とした。

【0038】〔比較例9〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で91 g/lとし、工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料9とした。

【0039】〔比較例10〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で88 g/lとし、工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料10とした。

【0040】〔比較例11〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で84 g/lとし、工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料11とした。

【0041】〔比較例12〕実施例1の工程(1)において四塩化チタン水溶液の濃度を酸化チタン換算濃度で50g/lとし、工程(3)において、大気圧下、室温にてアンモニアで中和すること以外は、実施例1と同様に処理して得られた酸化チタンを比較試料12とした。

【0042】試料A～F及び比較試料1～12の結晶状態を調べるためX線回折測定を行った。その結果を図2～図4に示す。図2は試料A～F、図3は比較試料1～6、図4は比較試料7～12についてX線回折チャートを示している。また、表1には試料A～F及び比較試料1～12について、アナターゼ型とルチル型の組成比を

$$IA/IR \leq 0.025 \text{ のとき}$$

アナターゼ型とルチル型の組成比(%)

$$= (1 - (0.7 \times (IA/IR) - 0.0007)) \times 100 \dots (1)$$

$$IA/IR > 0.025 \text{ のとき}$$

アナターゼ型とルチル型の組成比(%)

$$= (1 - (1 / (1.265 (IR/IA) + 1))) \times 100 \dots (2)$$

【0045】

【表1】

| 四塩化チタン濃度 (酸化チタン換算g/l) | アナターゼ型とルチル型の組成比(%) | | |
|--------------------------|---------------------|----------------------|---------------|
| | 200℃、10MPa (試料名) | 大気圧下での熱加水分解 (試料名) | 中和法 (試料名) |
| 120 | 99 (試料A) | 99 (比較試料1) | 1 (比較試料7) |
| 96 | 95 (試料B) | 99 (比較試料2) | 1 (比較試料8) |
| 91 | 74 (試料C) | 99 (比較試料3) | 1 (比較試料9) |
| 88 | 48 (試料D) | 99 (比較試料4) | 1 (比較試料10) |
| 84 | 21 (試料E) | 99 (比較試料5) | 1 (比較試料11) |
| 50 | 2 (試料F) | 99 (比較試料6) | 1 (比較試料12) |

【0046】図2と図3、図4との対比から明らかなように、試料B～Eについては、 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近にアナターゼ型結晶構造に起因するピークが、 $2\theta = 27.5^\circ$ 付近にルチル型結晶構造に起因するピークが明瞭に観測されており、アナターゼ型とルチル型の混相となっていることがわかる。一方、試料A及び比較試料1～6については、 $2\theta = 27.5^\circ$ 付近にルチル型結晶構造に起因するピークのみが、試料F及び比較試料7～12については、 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近にアナターゼ型結晶構造に起因するピークのみが、明瞭に観測されており、何れも単相となっていることがわかる。

【0047】また、表1から、試料A～Fについては、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で50～120g/lの範囲で調整することにより、アナターゼ型とルチル型の組成比が2～99%の範囲で制御されており、公知の加水分解ないし中和法を用いた比較試料1～6及び7～12については、四塩化チタンの濃度を酸化

四塩化チタン濃度と対比して示す。

【0043】ここで、アナターゼ型とルチル型の組成比とは、理学電機株式会社「RAD-C」測定システムを使用し、得られた酸化チタンのX線回折におけるルチル型の結晶構造に起因するピーク面積とアナターゼ型の結晶構造に起因するピーク面積とを求め、下記の式(1)または式(2)を用いて算出した値であり、酸化チタン中のルチル型の組成割合を示す。

【0044】式(1)及び式(2)において、IAはアナターゼ型結晶構造に起因するピーク強度、IRはルチル型結晶構造に起因するピーク強度を示す。

チタン換算濃度で50～120g/lの範囲で調整してもルチル型又はアナターゼ型単相の酸化チタンのみを生じることがわかる。

【0048】すなわち、本発明の反応温度及び反応圧力の条件下において、四塩化チタンの濃度を調整して加水分解反応を行わせることにより、容易に酸化チタンのアナターゼ型とルチル型の組成比を制御することが可能となることがわかる次に、他の実施例について説明する。

〔実施例7〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程(1)の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で80g/lとし、硝酸をこの溶液中に、0.13mol/lとなるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン(試料G)を得た。

【0049】〔実施例8〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程(1)の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で80g/lとし、

硝酸をこの溶液中に、 0.65mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料H）を得た。

【0050】〔実施例9〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、硝酸をこの溶液中に、 0.91mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料I）を得た。

【0051】〔実施例10〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、硝酸をこの溶液中に、 1.31mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料J）を得た。

【0052】〔実施例11〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、硝酸をこの溶液中に、 1.50mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料K）を得た。

【0053】〔実施例12〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、塩酸をこの溶液中に、 0.11mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料L）を得た。

【0054】〔実施例13〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、塩酸をこの溶液中に、 0.33mol/l となるよ

うに添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料M）を得た。

【0055】〔実施例14〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、塩酸をこの溶液中に、 0.55mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料N）を得た。

【0056】〔実施例15〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とし、塩酸をこの溶液中に、 1.13mol/l となるように添加した以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（試料O）を得た。

【0057】〔比較例13〕実施例1において、四塩化チタン水溶液の濃度を調整する工程（1）の際に、四塩化チタンの濃度を酸化チタン換算濃度で 80g/l とすること以外は、実施例1と同様に処理して微粒子酸化チタン（比較試料13）を得た。

【0058】試料G～O及び比較試料13の結晶状態を調べるためX線回折測定を行った。その結果を第5図～第6図に示す。第5図は試料G～K及び比較試料13、第6図は試料L～O及び比較試料13のX線回折チャートを示している。また、表2には試料G～O及び比較試料13について、アナターゼ型とルチル型の組成比を添加した酸の種類とその添加量と対比して示す。なお、アナターゼ型とルチル型の組成比は、前記式(1)または式(2)により算出した値である。

【0059】

【表2】

| 試料名 | 添加剤 | 添加量(mol/l) | アナターゼ型とルチル型の組成比(%) |
|---------|-----|------------|--------------------|
| 試料 G | 硝酸 | 0.13 | 20 |
| 試料 H | 硝酸 | 0.65 | 36 |
| 試料 I | 硝酸 | 0.81 | 70 |
| 試料 J | 硝酸 | 1.31 | 89 |
| 試料 K | 硝酸 | 1.50 | 89 |
| 試料 L | 塩酸 | 0.11 | 16 |
| 試料 M | 塩酸 | 0.33 | 71 |
| 試料 N | 塩酸 | 0.55 | 85 |
| 試料 O | 塩酸 | 1.13 | 97 |
| 比較試料 13 | 無し | - | 9 |

【0060】図5と図6から明らかなように、試料G～J及び試料L～Nならびに比較試料13については、 $2\theta = 25.3^\circ$ 付近にアナターゼ型結晶構造に起因するピークが、 $2\theta = 27.5^\circ$ 付近にルチル型結晶構造に起因するピークが明瞭に観測されており、アナターゼ型とルチル型の混相となっていることがわかる。一方、試料K及び試料Oについては、 $2\theta = 27.5^\circ$ 付近にル

チル型結晶構造に起因するピークのみが明瞭に観測されており、ルチル型単相であることがわかる。

【0061】また、表2から、四塩化チタンの濃度を一定にした条件下においても、添加した酸の種類とその添加量によりアナターゼ型とルチル型の組成比が16～99%の範囲で制御されており、酸を添加しなかった比較試料13に比べて極めて容易に制御できることがわか

る。すなわち、四塩化チタンの濃度を調整する工程において、硝酸あるいは塩酸からなる添加剤を0.1～1.5mol/lの割合で添加して、本発明の反応温度及び反応圧力の条件下で加水分解反応を行わせることにより、アナターゼ型とルチル型の組成比の制御された酸化チタンが極めて容易に得られることがわかる。

【0062】上記の実施例はバッチ式製造方法によるものである。以下に連続式製造方法による実施例を説明す

る。

〔実施例16〕チタン化合物として四塩化チタンを使用し、図1に示す連続装置によって微粒子酸化チタンを製造した。実施の条件及び結果を表3に示す。なお、アナターゼ型とルチル型の組成比は、前記式(1)または式(2)により算出したものである。

【0063】

【表3】

| RUN NO | 反応温度 | 反応圧力 | 流量[g/min] | | | アナターゼ型と ルチル型の組 成比 |
|--------|------|-------|-----------|------|------------------------------|-------------------------|
| | (°C) | (MPa) | 四塩化チタン | 水 | 添加剤 (35% HNO_3) | 製品精沈降相 (%) |
| 1 | 150 | 10 | 2.8 | 27.7 | 2.5 | 6 |
| 2 | 150 | 10 | 3.4 | 27.7 | 2.5 | 15 |
| 3 | 200 | 10 | 3.0 | 27.7 | 2.5 | 12 |
| 4 | 200 | 10 | 7.2 | 37.6 | 2.5 | 20 |

【0064】表3から明らかなように、連続装置による場合も、本発明の反応温度及び反応圧力の条件下においてチタン化合物の濃度を調整し、あるいは添加剤を添加して加水分解反応を行わせることにより、アナターゼ型とルチル型の組成比の制御された微粒子酸化チタンが得られる。

【0065】

【発明の効果】本発明の微粒子酸化チタンの製造方法によれば、アナターゼ型とルチル型の組成比の制御された結晶化度の高い光触媒等に利用できる微粒子酸化チタンが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の微粒子酸化チタンの製造方法の実施に用いられる製造設備の一例を示す構成図である。

【図2】本発明の実施例1～6で得られた微粒子酸化チタン結晶のX線回折チャートを示す図である。

【図3】比較例1～6で得られた微粒子酸化チタン結晶のX線回折チャートを示す図である。

【図4】比較例7～12で得られた微粒子酸化チタン結晶のX線回折チャートを示す図である。

【図5】実施例7～11及び比較例13で得られた微粒

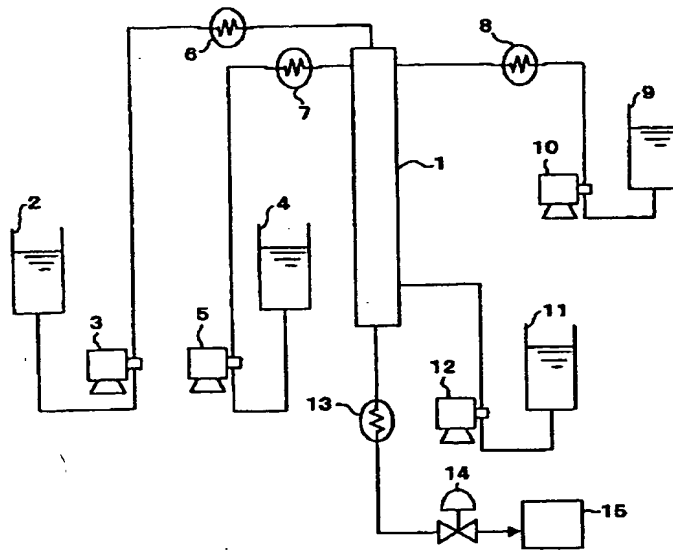
子酸化チタン結晶のX線回折チャートを示す図である。

【図6】実施例12～15及び比較例13で得られた微粒子酸化チタン結晶のX線回折チャートを示す図である。

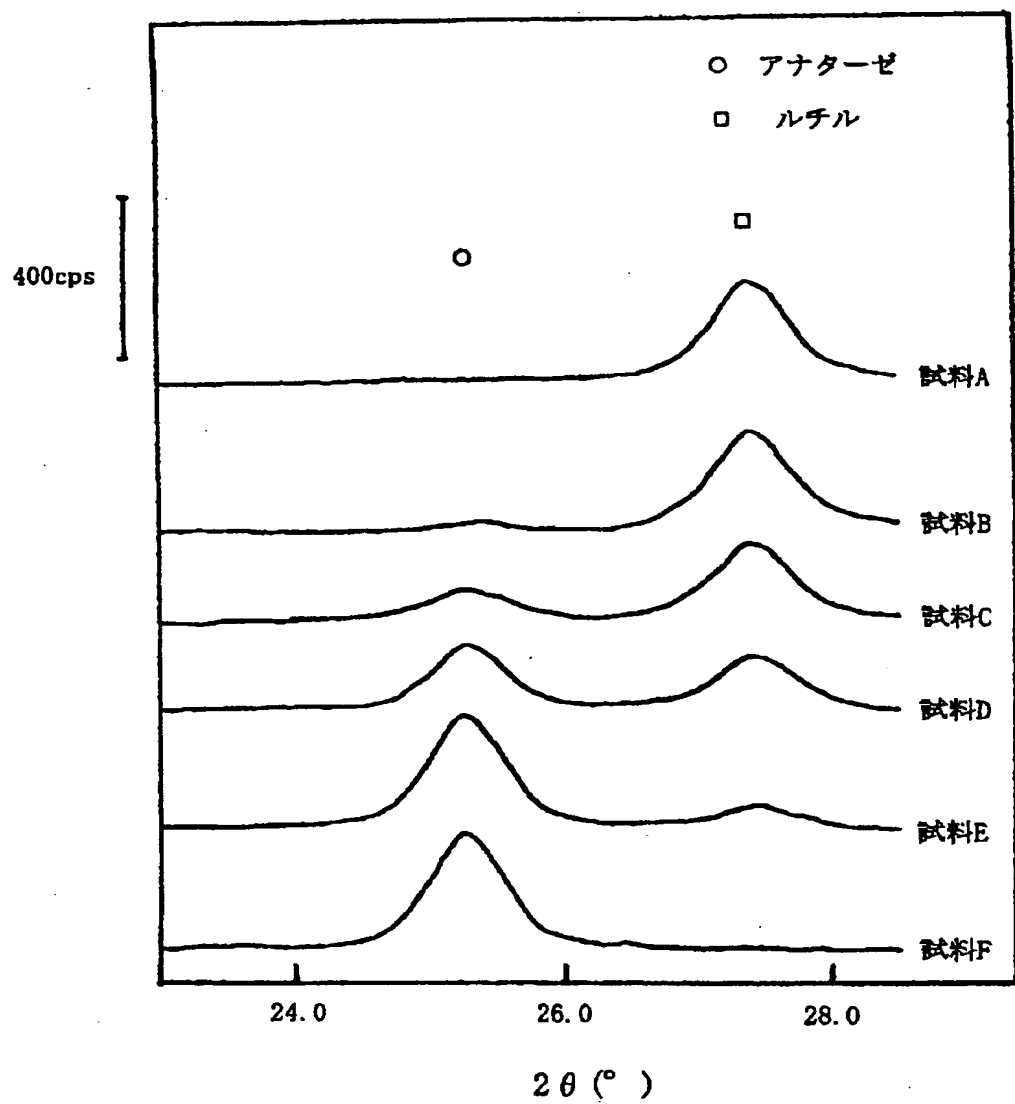
【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 原料槽
- 3 原料送入用高圧定量ポンプ
- 4 添加剤槽
- 5 添加剤送入用高圧定量ポンプ
- 6 原料加熱装置
- 7 添加剤加熱装置
- 8 反応水加熱装置
- 9 反応水槽
- 10 反応水送入用高圧定量ポンプ
- 11 反応停止水槽
- 12 反応停止水送入用高圧定量ポンプ
- 13 冷却装置
- 14 減圧弁
- 15 生成物回収装置

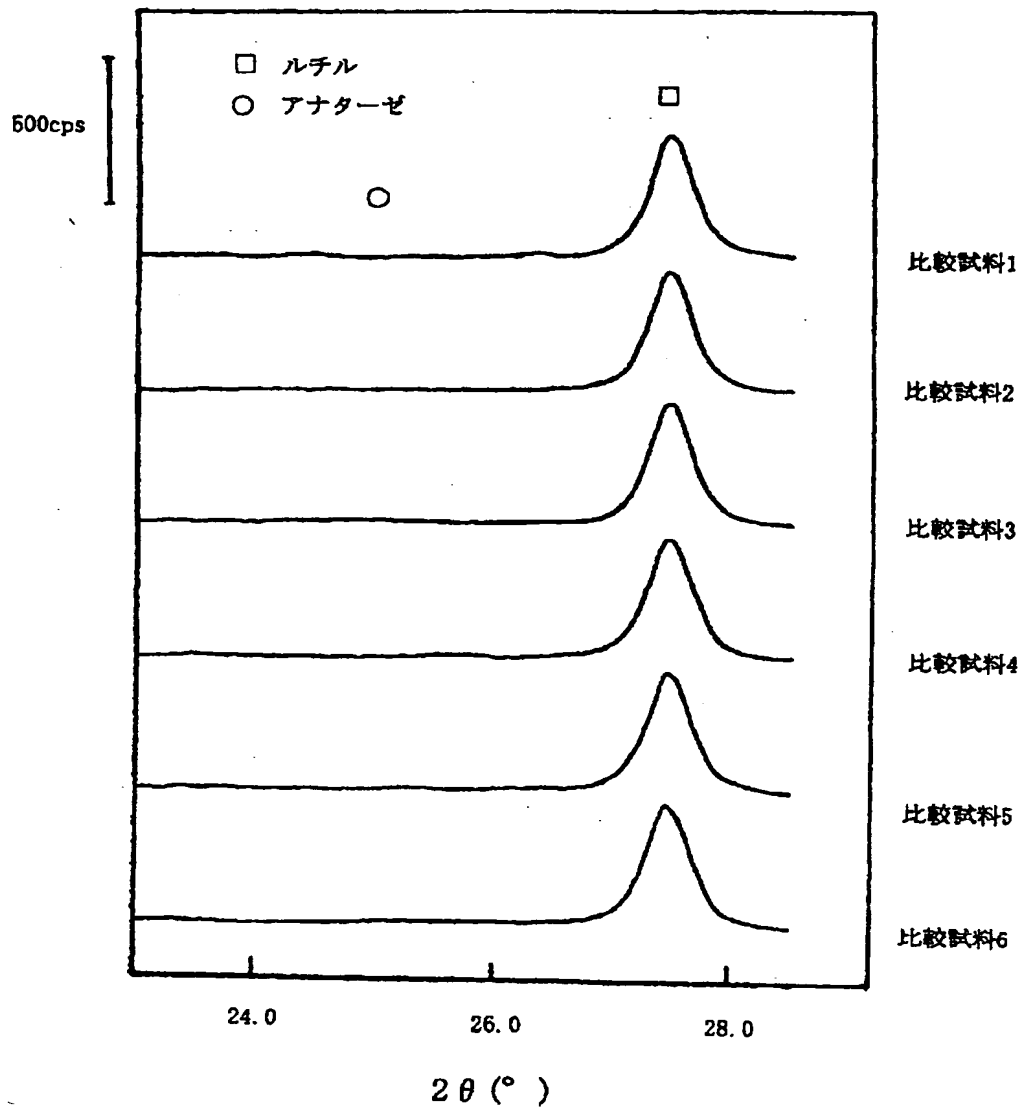
【図1】



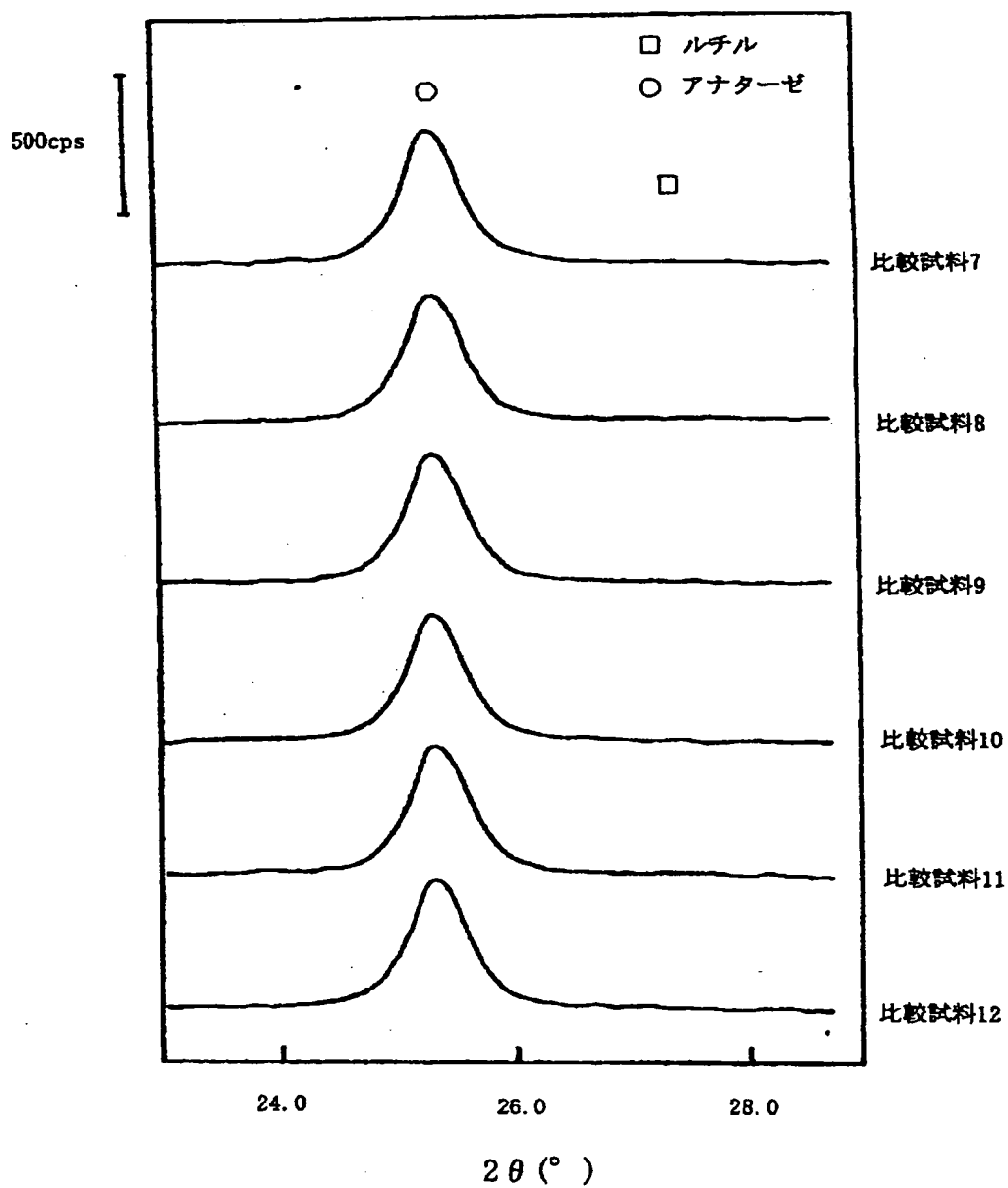
【図2】



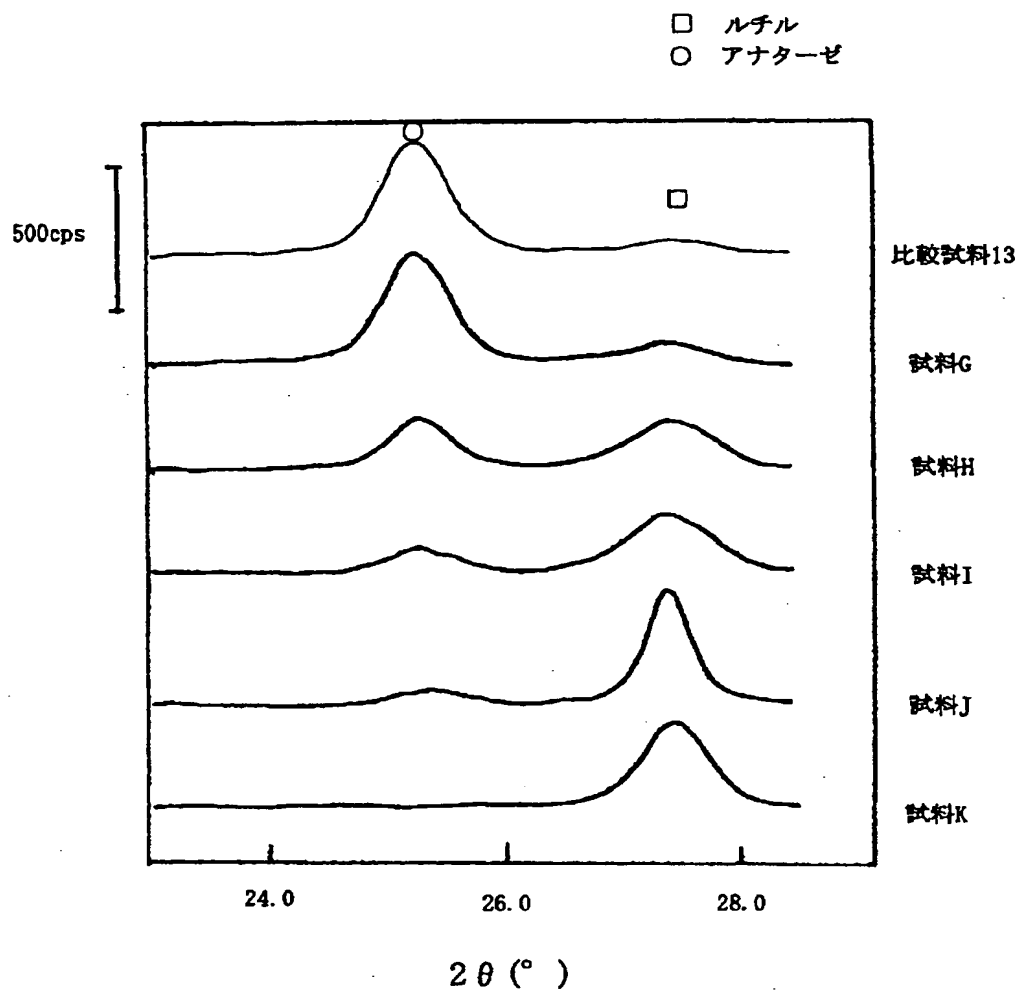
【図3】



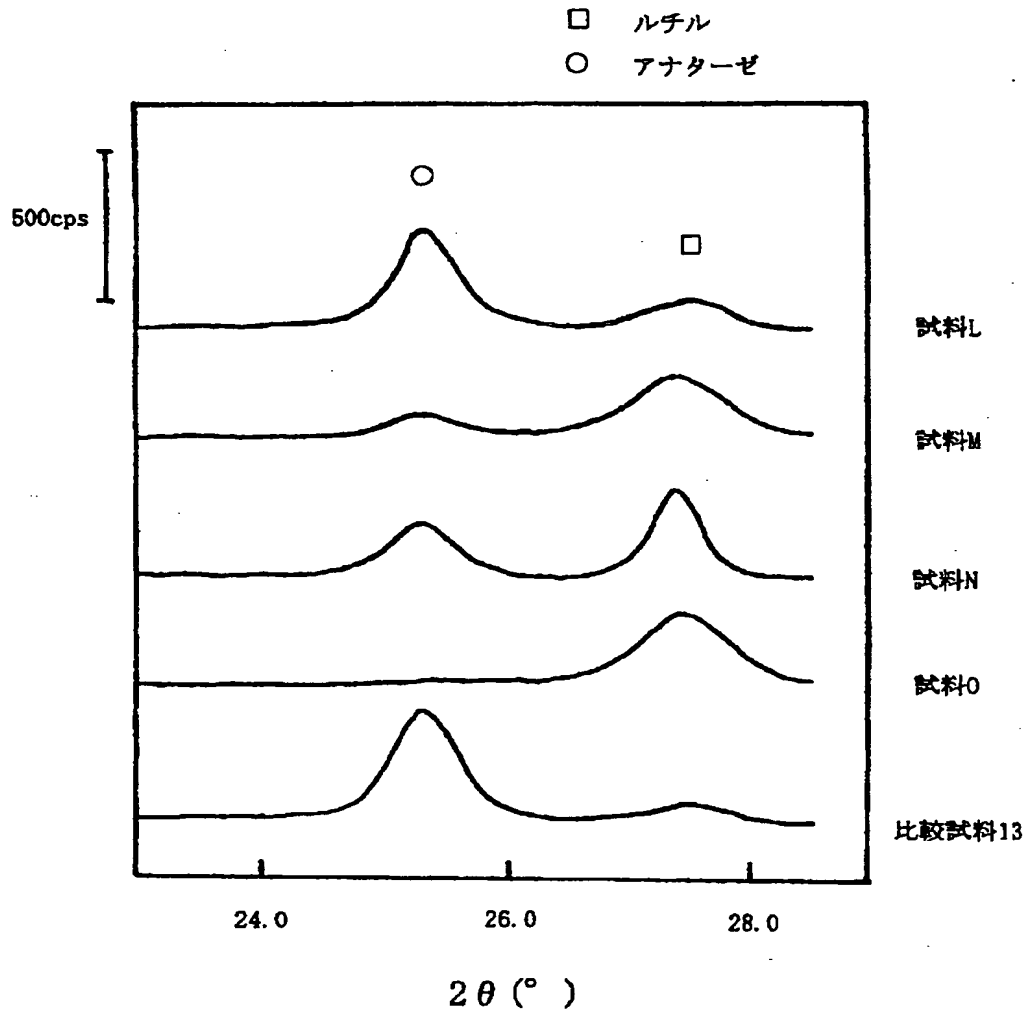
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 中田 誠亮
大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号
株式会社神戸製鋼所大阪支社内

(72)発明者 山形 昌弘
大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号
株式会社神戸製鋼所大阪支社内

(72)発明者 高本 尚祺
大阪府大阪市西淀川区大野3丁目7番196
号 古河機械金属株式会社開発本部素材総
合研究所内

(72)発明者 篠崎 哲也
大阪府大阪市西淀川区大野3丁目7番196
号 古河機械金属株式会社化成部品内

(72)発明者 平田 敏行
大阪府大阪市西淀川区大野3丁目7番196
号 古河機械金属株式会社開発本部素材総
合研究所内

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD03 CD07